

MENU

SEARCH

INDEX

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-133351

(43)Date of publication of application : 07.05.1992

(51)Int.Cl.

H01L 29/28
H01L 29/784

(21)Application number : 02-254632

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN
WARATANI KATSUNORI
HOTTA OSAMU
AKIMICHI HITOSHI
KANO HIROYUKI
SAKAKI HIROYUKI

(22)Date of filing : 25.09.1990

(72)Inventor : WARATANI KATSUNORI
HOTTA OSAMU
AKIMICHI HITOSHI
KANO HIROYUKI
SAKAKI HIROYUKI

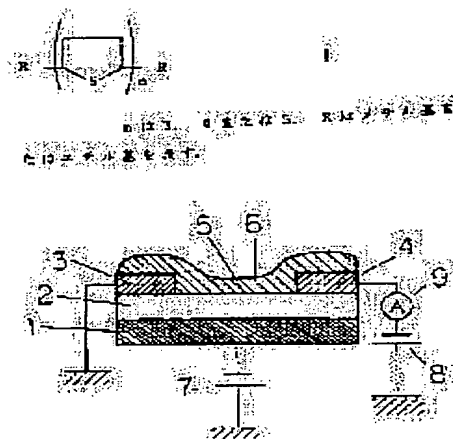
(54) ELECTRONIC ELEMENT USING OLIGOTHIOPHENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To attain excellent performance characteristics without conducting additional treatment such as heat treatment, electrochemical dope-removing, etc., to an oligothiophene film by using specific oligothiophene, a terminal of which is methylated or ethylated, as a channel on a silicon oxide film between a source and a drain.

CONSTITUTION: A source electrode 3 and a drain electrode 4 are formed onto a silicon oxide film 2 formed on a surface by oxidizing an n-type silicon substrate 1. The thin-film 6 of oligothiophene shown in formula I is shaped to a channel section on the silicon oxide film 2, thus manufacturing a field-effect transistor.

Oligothiophene used at that time can be mounted to a base body such as a silicon wafer easily through a normally conducted film formation technique such as casting, evaporation, etc., and the oligothiophene thin-film is employed as the channel section, thus acquiring an excellent field-effect transistor. Drain currents under gate voltage are made larger than conventional devices, terminals of which are not displaced, by an improvement in the mobility of oligothiophene by methylation or ethylation, thus obtaining superior transistor characteristics.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-133351

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 L 29/28
29/784

識別記号

庁内整理番号

6412-4M

③ 公開 平成4年(1992)5月7日

9056-4M H 01 L 29/78 3 1 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 オリゴチオフエンを用いた電子素子

⑰ 特 願 平2-254632

⑱ 出 願 平2(1990)9月25日

| | | | |
|---------|-------------|---------|----------------------------|
| ⑲ 発 明 者 | 藁 谷 | 克 則 | 神奈川県川崎市宮前区菅生3-33-17 |
| ⑲ 発 明 者 | 堀 田 | 収 | 神奈川県川崎市多摩区三田3-2-6-201 |
| ⑲ 発 明 者 | 秋 道 | 斉 | 東京都大田区西六郷2-27-19 |
| ⑲ 出 願 人 | 新 技 術 事 業 団 | | 東京都千代田区永田町2丁目5番2号 |
| ⑲ 出 願 人 | 藁 谷 | 克 則 | 神奈川県川崎市宮前区菅生3-33-17 |
| ⑲ 出 願 人 | 堀 田 | 収 | 神奈川県川崎市多摩区三田3-2-6-201 |
| ⑲ 出 願 人 | 秋 道 | 斉 | 東京都大田区西六郷2-27-19 |
| ⑲ 出 願 人 | 加 納 | 浩 之 | 東京都杉並区久我山5-24-30 フルーツツギ101 |
| ⑲ 出 願 人 | 榊 | 裕 之 | 神奈川県横浜市緑区大場町174-260 |
| ⑲ 代 理 人 | 弁 理 士 | 阿 部 龍 吉 | |

最終頁に続く

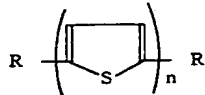
明 細 書

1. 発明の名称

オリゴチオフエンを用いた電子素子

2. 特許請求の範囲

下記の一様式で表されるオリゴチオフエンをソースとドレインの間に連続的に配置させた電子素子。



ただし、nは3、4または5であり、Rはメチル基またはエチル基を表す。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、オリゴチオフエンを用いた電子素子に関するものであり、特に電子デバイスとして有用な電界効果トランジスタに関する。

[従来の技術]

従来、オリゴチオフエンを用いたトランジスタなどの電子素子が提案されている。J. Palo

heim oほか、アブライド・フィジックス・レターズ、第56巻、1157ページないし1159ページ(1990年)などにそれらに関する記載がある。J. Palo heim oらの作製した電界効果トランジスタは、チャネル部分にオリゴチオフエンの一種と脂肪酸のラングミュア・プロジェクト膜(LB膜)を用いたものであり、クインケチオフエン(5量体)とアラキシン酸との混合単分子膜をチャネル部分に繰り返し累積し有機半導体薄膜のラングミュア・プロジェクト膜を得ている。

また、G. Horowitzほか、ソリッド・ステート・コミュニケーションズ、第72巻、381ページないし384ページ(1989年)ではセクシチオフエン(6量体)の蒸着膜をチャネル部分に用いた電界効果トランジスタの報告がある。

これらはいずれも、n型シリコン基板上にシリコン酸化膜を形成し、シリコン酸化膜上に金属電極対を配し、n型シリコン基板をゲート、シリコ

特開平4-133351(2)

ン酸化膜上の電極をソース、ドレインとし、チャネル部分すなわちシリコン酸化膜上、ソース・ドレイン電極間に有機半導体膜を形成している。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが両末端が水素である無置換のオリゴチオフェンを用いたトランジスタは、G. Horowitzらの報告のセクシチオフェンの蒸着膜に見られるように、電界効果トランジスタ動作を得るために120℃で3時間に及ぶ加熱処理を必要としている。

これはG. Horowitzらの実験に用いたセクシチオフェンが低純度であったため、不純物を加熱により取り除く(脱ドーブ)必要があるためである。

あるいは、J. Paloheimoらのように、他の支持体分子と共にラングミュア・プロジェクト膜中に組み込まれた特殊な形態においてしか通常の素子動作が達成できないという難点があった。

本発明は、これらの難点や制約を取り除いて、優れた動作特性を持つ電子素子を提供する。

られる。

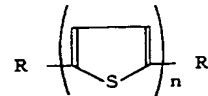
本発明の両末端をメチル化またはエチル化したオリゴチオフェンをソースとドレインの間に配置させた電界効果トランジスタの構成を第1図に示す。オリゴチオフェンは、キャストイングや蒸着などの通常行われる成膜技術によって容易にシリコンウェハなどの基体に取り付けることが可能であり、チャネル部分にオリゴチオフェン薄膜を用いることによって良好な電界効果トランジスタを得ることができる。

電界効果トランジスタの動作を得るために、オリゴチオフェン膜に対して加熱処理や電気化学的脱ドーブなどの付加的な処理は不要である。このように付加的な処理を行わずに、もたらされる良好な動作特性は高純度のアルキル(メチルまたはエチル)置換のオリゴチオフェンを用いたことに基づいている。

純度の向上は、電界効果トランジスタ動作において、ゲート電圧0Vにおけるドレイン電流の減少につながり、電界効果トランジスタとしての特

〔課題を解決するための手段〕

本発明の電界効果トランジスタはソースとドレイン間のシリコンの酸化被膜上のチャネルに下記一般式で表されるオリゴチオフェンを用いるものである。



ただし、nは3、4または5、Rはメチル基またはエチル基を表す。

本発明に関するオリゴチオフェンの製造は、例えばK. Tamaoほか、テトラヘドロン、第38巻、3347ページないし3345ページ、R. M. Kelloggほか、ザ・ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリ、第34巻、343ページないし346ページ(1969年)およびJ. M. Barkerほか、シンセティック・コミュニケーションズ、第5巻、59ページないし64ページ(1975年)などにおいて記述がみ

性を向上させる。

例えば、本発明のジエチルクォータチオフェンではJ. Paloheimoらのクインケチオフェンのキャストイング膜の $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ に比べ約 10^{-2} 倍キャリア濃度の少ない薄膜が得られている。またG. Horowitzらの素子の電気伝導度 σ と移動度 μ から換算したキャリア密度 $n = \sigma / e\mu$ 、 $2.3 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ (加熱処理前)に比べ、約 10^{-2} 倍キャリア密度が小さい。

また、末端をメチル化またはエチル化したオリゴチオフェンの電界効果トランジスタでは、末端を置換していない従来のものに比べて同一のゲート電圧下でドレイン電流が増加し、良好なトランジスタ特性を得ることができる。これはメチル化またはエチル化によるオリゴチオフェンの移動度の向上に起因する。メチル化またはエチル化によって、オリゴチオフェンの π 電子の共役系の長さが伸びて、 $\pi-\pi^*$ 遷移のエネルギーが低下していることも移動度を上げる要因になっていると思われる。

特開平4-133351(9)

なお本発明に関する素子の作製において、J. Palohelimoほか、アブライド・フィジックス・レターズ、第56巻、1157ページないし1159ページ(1990年)において述べられているようなラングミュア・プロジェクト法のような特殊な成膜技術は必ずしも必要とされない。

このことは、本発明に関するオリゴチオフェン分子の両末端のメチル基あるいはエチル基のもつ疎水的な相互作用に由来する自己構築作用によって説明され得る。すなわち、このような自己構築作用は、ラングミュア・プロジェクト法における気水界面の圧縮による膜構築性と等価であるとみなせる。実際、本発明に関するオリゴチオフェン分子は、両末端を置換しないものと比較して、例えば再結晶などの方法によって容易に大きな結晶が作製可能である。このような良好な結晶性は純度の向上に寄与するものと考えられる。

また、オリゴチオフェン分子の両末端のメチル基およびエチル基は、分子の化学的安定化に寄与し、これらの化合物を用いた電子素子の安定な動

作を保証することはいうまでもない。

[作用]

本発明の電子素子はソース・ドレイン間にオリゴチオフェンを用いものであるが、オリゴチオフェンの両末端をメチル化またはエチル化したものを用いたもので、キャストイングや蒸着などの通常行われる成膜技術によって容易にシリコンウエハなどの基体に取り付けることが可能であり、チャンネル部分にオリゴチオフェン薄膜を用いることによって良好な電界効果トランジスタを得ることができ、オリゴチオフェン膜に対して加熱処理や電気化学的脱ドーブなどの付加的な処理を行う必要はなく、またゲート電圧0Vにおけるドレイン電流も従来のものに比べて減少させることができる。

以下に実施例を示し本発明をさらに詳しく説明する。

[実施例]

オリゴチオフェンの合成、電界効果トランジスタの作製、電界効果トランジスタ特性の測定の順

に説明する。

末端がメチル基であるチオフェンの3量体、5, 5'-ジメチル-2, 2': 5', 2"-ターチオフェンを以下の方法で合成した。

R. M. Kelloggほか、ザ・ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリ、第33巻、2902ページないし2909ページ(1968年)に記載されている方法にしたがって2-メチル-5-プロモチオフェンを合成し、真空蒸留で精製した。これから0.01モル(1.77g)分取し、20mlのジエチルエーテルに溶解させて分液ろーとを通してマグネシウム0.01モル(0.243g)を分散させたジエチルエーテル(20ml)中に加えてグリニヤール試薬を調製した。これに触媒量の1, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパンニッケル(II)クロライドを加え、次いで2, 5-ジプロモチオフェンの0.004モル(0.97g)を溶解させたジエチルエーテル溶液を滴下して、一昼夜攪拌した後4時間還流して橙褐色の5, 5'-ジメチル-

2, 2': 5', 2"-ターチオフェンを得た。これをエタノールから再結晶して淡黄色の結晶を得た。

さらに、上記の2-メチル-5-プロモチオフェンの代わりに2-エチル-5-プロモチオフェンを用いて、全く同様にして5, 5'-ジエチル-2, 2': 5', 2"-ターチオフェンを合成した。これをメタノールから再結晶して淡黄色の結晶を得た。

末端がメチル基のチオフェンの4量体、5, 5'-ジメチル-2, 2': 5', 2": 5", 2'-クォータチオフェンを合成し、真空蒸留で精製した。これから0.01モル(1.77g)分取し、20mlのジエチルエーテルに溶解させて分液ろーとを通してマグネシウム0.01モル(0.243g)を分散させたジエチルエーテル(20ml)中に加えてグリニヤール試薬を調製した。これに触媒量の1, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパンニッケル(II)クロライドと5, 5'-ジプロモ-2, 2'-ビチオフェ

特開平4-133351(4)

ン0.004モル(1.30g)とを順次固形のまま投入し、昼夜攪拌した後4時間還流して橙褐色の5, 5'-ジメチル-2, 2':5', 2":5", 2''':5'', 2''''-クオータチオフェンを合成した。これをアセトンから再結晶して黄金色の反射光をもつ針状の結晶を得た。

また末端がメチル基のチオフェンの5量体 5, 5'-ジメチル-2, 2':5', 2":5", 2''':5'', 2''''-クインケチオフェンを以下の方法で合成した。

J. M. Barker ほか、シンセティック・コミュニケーションズ、第5巻、59ページないし64ページ(1975年)に記載されている方法にしたがって2-メチル-5-ヨードチオフェンを合成し、真空蒸留で精製した。

グリニヤール試薬を調製し、これに触媒量の1, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパンニッケル(II)クロライドと5, 5"-ジブromo-2, 2':5', 2"-ターチオフェン0.004モル(1.62g)とを順次固形のまま投入

して、1昼夜攪拌した後、5, 5'-ジメチル-2, 2':5', 2":5", 2''':5'', 2''''-クインケチオフェンを得た。これをクロロベンゼンから再結晶して黄金色の反射光をもつ結晶を得た。

さらに、上記した2-メチル-5-ヨードブromoフェンのかわりに2-エチル-5-ブromoチオフェンを用いて、全く同様にして5, 5'-ジメチル-2, 2':5', 2":5", 2''':5'', 2''''-クインケチオフェンを得た。これをクロロベンゼンから再結晶して結晶を得た。

実施例1

第1図にシリコン基板をゲート電極とする電界効果トランジスタの断面図を示す。

n型シリコン基板1($\rho=0.01\Omega\text{cm}$)を酸化し、表面に形成された厚さ270nmのシリコン酸化膜2上に、ソース電極3とドレイン電極4を形成した。チャネル5の長さ(L)4 μm 、幅(W)は1.5mmとなるように電極をくし型にした。ソース電極およびドレイン電極は、金属

クロムを15nmに厚さに蒸着した後に、金を150nmの厚さに蒸着した。

ついで、オリゴチオフェンの薄膜6をシリコン酸化膜2上のチャネル部分に形成して、電界効果トランジスタを作製した。

室温、大気圧下、暗箱中でそれぞれの電界効果トランジスタの電気的特性の測定を行った。測定は、ゲートにゲート電源7から電圧を印加し、ドレイン電源8へ流れる電流を電流計9で測定した。

得られた電界効果トランジスタは、ゲートに負電圧を印加するとドレイン電流が増大することから、キャリアはホールであることがわかった。

線形領域におけるドレイン電流の式

$$I_D = \mu C_{ox} W / L \{ (V_G - V_T) V_D - V_D^2 / 2 \}$$
から得られる次の関係式

$$\Delta I_D / \Delta V_G = (\mu C_{ox} W / L) V_D$$

と $I_D - V_D$ 特性から移動度を求めた。

ここで C_{ox} はシリコン酸化膜の電気容量、W はチャネル幅、L はチャネル長さである。また、ゲート電圧が0Vの時の電流値から残留キャリア面

密度を得て、それを膜厚で割り算することによってキャリア密度を求めた。

ジエチルクオータチオフェンの濃度が1.5mg/mlのクロロホルム溶液を窒素置換したグローブボックス中でチャネル部分にキャストし、室温で自然乾燥させた。膜厚はキャストしたジエチルクオータチオフェンの質量と、膜面積と比重から、膜厚は2 μm 程度と見積られる。このような簡便な方法で得た膜になんら後処理をすることなく良好な電気的特性の電界効果トランジスタが得られた。

その結果を各種のゲート電圧 V_G の場合のドレイン電圧 V_D の変化に対するドレイン電流 I_D の変化の関係を第2図に示す。この結果から得られた移動度は $\mu = 5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、キャリア面密度 $2.2 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 、キャリア密度 $1.1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ であった。

実施例2

真空蒸着によってオリゴチオフェンの薄膜を形成する点を除いては、実施例1と同様の方法によ

特開平4-133351 (5)

第1表

| | 膜厚 (nm) | 移動度 μ (cm^2/Vs) | キャリア面密度 ($1/\text{cm}^2$) | キャリア密度 ($1/\text{cm}^3$) |
|---------------|------------|--|--------------------------------|-------------------------------|
| ターチオフェン | | ----- | ----- | ----- |
| ジメチルターチオフェン | 490 | 1.9×10^{-7} | 5.8×10^{18} | 1.2×10^{15} |
| クォータフェン | 330 | 2.2×10^{-7} | 7.6×10^{18} | 2.3×10^{15} |
| ジエチルターチオフェン | 250 | 1.4×10^{-4} | 3.8×10^{11} | 1.5×10^{18} |
| ジエチルクォータフェン | 270 | 9.0×10^{-5} | 2.1×10^{11} | 7.0×10^{14} |
| クインケチオフェン | 70 | 2.5×10^{-5} | 4.5×10^{11} | 6.4×10^{15} |
| ジエチルクインケチオフェン | 440 | 2.5×10^{-4} | 7.8×10^{11} | 1.8×10^{16} |
| ジエチルクォータフェン | 480 | 9.0×10^{-4} | 3.4×10^{11} | 7.1×10^{15} |

ってオリゴチオフェンの薄膜を形成した。

オリゴチオフェンの蒸着は真空度 5×10^{-5} Torr で、タングステンボート上に設けた各種のオリゴチオフェンを、シリコン酸化膜上に蒸着させた。オリゴチオフェンはいずれもタングステンボート上で融解し、ガラスに蒸着膜の色がつくまで30秒間蒸着した。一方、同一条件で熔融石英ガラス基板上に蒸着したオリゴチオフェン薄膜に銀を蒸着し、多重反射干渉計で膜厚を測定した。

一連のオリゴチオフェンに対する電界効果トランジスタの特性を第1表に示す。

[以下余白]

無置換のターチオフェンを用いて作製した素子ではトランジスタ動作を確認することができなかったが、両末端をメチル化したジメチルターチオフェンでは、トランジスタ動作を確認することができ、 $1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を得ている。

4量体では無置換のクォータチオフェンの $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に比べ、ジメチルクォータ

チオフェンが $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ジエチルクォータチオフェンが $9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、移動度にして2桁ないし3桁の向上が認められた。

また、5量体においても、無置換のクインケチオフェンの $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に比べ、ジメチルクインケチオフェンが $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ジエチルクインケチオフェンが $9.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、1桁ないし1桁半の移動度の向上が確認でき、移動度の向上がオリゴチオフェンの両末端のメチル化またはエチル化によって引き起こされることが明らかになった。また、オリゴチオフェンは重合度（オリゴチオフェン中のチオフェンのユニット数）が大きいほど、移動度 μ が大きい傾向を持つことがわかった。

また、6量体以上のものについても、5量体と同様に置換による効果が期待できる。

なお、電界効果トランジスタのチャネルのキャリアの面密度はいずれのオリゴチオフェンでも表1に示すように 10^{18} ないし $10^{11}/\text{cm}^2$ のオーダーであった。

このように、本発明の電子素子においてはオリゴチオフェン薄膜の形成方法はキャストリング、蒸着のいずれの方法によっても同等の膜が得られることが明かである。すなわち、ジエチルクォータチオフェンについてみると移動度においても2倍以内の相違であり、またキャリア密度においてもキャスト膜で $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 、蒸着膜で $7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ と、大きな差を持たない。

さらに、X線回折実験によってキャスト膜、蒸着膜にともに鋭い回折ピークを確認した。また、面間隔においてもキャスト膜で 19.4 ± 0.1 オングストロームであり、いずれも結晶での 19.6 ± 0.1 オングストロームと同様の構造を持っている。

以上のように、アルキル置換オリゴチオフェンを用いてキャストリング、蒸着等の簡便な方法によって良好な電界効果トランジスタを得ることができた。

[発明の効果]

本発明は、末端をメチル化またはエチル化した

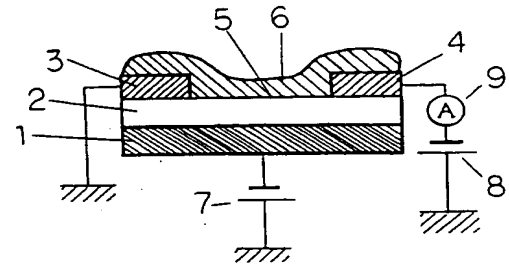
特開平4-133351(6)

オリゴチオフェンを用いることによって、良好な動作特性をもつ電子素子を提供するもので、無置換であるオリゴチオフェンの薄膜を有する電界効果トランジスタに比べてアルキル置換オリゴチオフェンの薄膜を有する電界効果トランジスタは移動度が増大する結果、ドレイン電流が増大する。

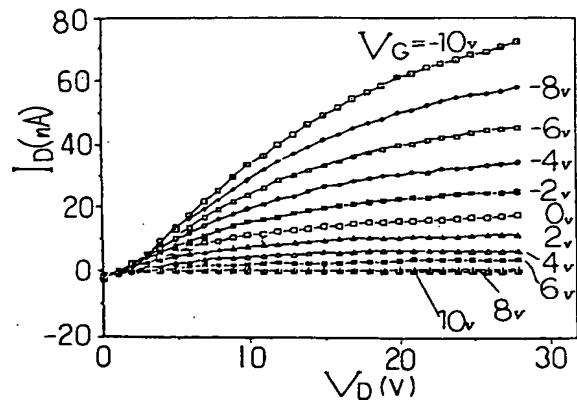
4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のアルキル基を置換したオリゴチオフェン薄膜を有する電界効果トランジスタの断面を示し、第2図は、オリゴチオフェン薄膜として、ジエチルクオータチオフェンのキャスト膜を用いた電界効果トランジスタの動作特性を示す。

1…シリコン基板、2…シリコン酸化膜、3…ソース電極、4…ドレイン電極、5…チャネル、6…オリゴチオフェン薄膜、7…ゲート電源、8…ドレイン電源、9…電流計



第2図



特開平4-133351 (7)

第1頁の続き

| | | | | |
|------|----|----|---------------------|------------|
| ⑦発明者 | 加納 | 浩之 | 東京都杉並区久我山5-24-30 | フルールツヅキ101 |
| ⑦発明者 | 榊 | 裕之 | 神奈川県横浜市緑区大場町174-260 | |